

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 52-009040

(43)Date of publication of application : 24.01.1977

(51)Int.Cl.

B05D 1/38
// B05D 7/24

(21)Application number : 50-085031

(71)Applicant : KANSAI PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 11.07.1975

(72)Inventor : MIZUNO ISAO

(54) A COATING METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: A coating method for obtaining a multi-layer coating having an improved interlayer adhesivity by letting each layer to have different gel-fractions.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]



特 許 願 (1)

昭和50年7月11日

特許庁長官殿

発明の名称

塗装方法

特許請求の範囲に記載された発明の要旨 (1)

発明者

住所 東京都大田区南六郷1丁目1番地 /
氏名 関西ペイント株式会社東京事業所内
氏名 坂東 依彦 (他 0 名)

代理人

住所 兵庫県尼崎市和崎365番地

名称 関西ペイント株式会社

代表者 代表取締役 坂東 依彦

(注) 本件に関する書類の送付等今後一切の連絡は下記に願います。

〒254 神奈川県平塚市八幡1200番地
関西ペイント株式会社特許課
電話平塚 (0463) 23-2111 (大代表)
50 085031



① 日本国特許庁

公開特許公報

① 特開昭 52-9040

④ 公開日 昭52.(1977) 1.24

② 特願昭 50-85031

② 出願日 昭50.(1975) 7.11

審査請求 未請求 (全6頁)

庁内整理番号

7006 37
7006 37

⑤ 日本分類

240A5
240B9

⑥ Int.Cl²

B05D 1/38//
B05D 7/24

明 細 書

1. 発明の名称

塗装方法

2. 特許請求の範囲

熱硬化性粉体塗料を塗り重ねる工程において、一層目の、あるいは一層目と二層目の該塗料を5~80%のゲル分率を示す半硬化塗膜になるように焼付け、ついで一層目の、あるいは一層目と二層目の該塗料と同種の、もしくは異種の該塗料を1回塗装した後、最終塗装の塗膜のゲル分率が90%以上になるように焼付けを行なつて、硬化した総合塗膜を形成させることを特徴とする塗装方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は熱硬化性粉体塗料の塗り重ねにおいて、仕上り塗膜面の平坦・平滑性に秀れ、かつ塗膜層間の密着性の良好な総合塗膜を形成させ得る塗装方法に関する。

熱硬化性粉体塗料(以下、単に「塗料」という)は、溶剤型塗料のように塗膜面に平坦・平滑性を付与する溶剤を含まず、また塗料の基体である粉

末樹脂のプロツキング(粉末樹脂が互いにくつき合つて塊になること)を防止するために、溶剤型塗料に用いられる樹脂と比べ高分子量の樹脂を使用せざるを得ないことや、さらに、その塗膜形成が粉末層の溶融→硬化開始→硬化終結のような過程を経るため、溶融→硬化開始までの間に溶融しながら部分的に硬化反応が開始される傾向がつよい。

すなわち、塗膜の流展と硬化が同時に進行しやすいため、硬化後の塗膜面はオレンジ肌状の外観を呈しやすいのが一般的欠陥といえる。

かかる外観を解消せしめる方法として、熱硬化性の粉末樹脂を低分子量のものにするか、もしくは硬化剤の選択などにより架橋密度を下げる方法、または吸油量が小さい顔料や塗膜改良用添加剤の配合、塗料の粒度を細かくする等多岐にわたつて研究されてきた。しかし、粉末樹脂の分子量低下は塗膜面の平坦・平滑性の向上に好影響をあたえるが、塗膜性能の低下や塗料のプロツキングの原因になり、また、粉末樹脂の粒度を極く微細化

BEST AVAILABLE COPY

するとブロッキングを起こしやすくなる。すなわち、塗膜面の平坦・平滑性と塗膜性能、塗装作業性ならびに貯蔵性とは相互に関連性があり、上述の方法によつて完全な解決をはかることは困難であつた。塗料の塗り重ねにおいて、仕上り塗膜面の平坦・平滑性を改善するために従来からとられて来た方法は、たとえば2回塗り仕上げにおいて、一層目を70~80ミクロン程度に塗布し、これを所定の焼付け条件で焼付けて加熱硬化させた後、研磨紙(通常#320、または#400ペーパー)による空研ぎまたは水研ぎを行ない、さらに二層目の塗料を70~80ミクロン塗布して焼付け、仕上り塗膜面の平坦・平滑性を得るやり方であるが、しばしば一層目の塗膜と二層目の塗膜との層間密着性の低下を来して塗装品の使用時に剥離事故を起こし、かつ作業工数の増加と塗布量の増大に起因するコストの上昇を招き、これらに対する対策を市場から強く要望されてきた。

本発明者は塗料の塗り重ね工程における塗料の硬化条件について種々研究した結果、前述の諸欠

なるに従つて、一層目の塗膜、あるいは二層目の塗膜と、ついで塗られ焼付けられてゲル分率90%以上の硬化状態に達した二層目の塗膜、あるいは三層目の塗膜との間の層間密着性が、さらに3回塗り仕上げにおいて一層目の塗膜と二層目の塗膜との間の層間密着性が不良となるが、一層目の、あるいは一層目と二層目の塗膜のゲル分率が5~80%の半硬化状態になるように焼付けることによつて、一層目の塗膜、あるいは二層目の塗膜とゲル分率90%以上の硬化状態に達した二層目の塗膜、あるいは三層目の塗膜との間の層間密着性が、さらに3回塗り仕上げにおいて一層目の塗膜と二層目の塗膜との間の層間密着性が著しく向上し、かつ良好な平坦・平滑性を有する総合塗膜を形成せしめる事実を発見した。本発明に係る塗装方法はかかる事実に基づいて完成されたものであるが、これは最終塗装後の塗膜の焼付け過程において、一層目の半硬化塗膜、あるいは一層目と二層目の半硬化塗膜の流展がなお続行され、総合塗膜面の平坦・平滑性の向上に大巾に寄与するとと

点を解消しうる塗装技術を確立した。すなわち本発明は、塗料を塗り重ねる工程において、一層目の、あるいは一層目と二層目の塗料を5~80%のゲル分率を示す半硬化塗膜になるように焼付け、ついで一層目の、あるいは一層目と二層目の塗料と同種の、もしくは異種の塗料を1回塗装した後、最終塗装の塗膜のゲル分率が90%以上になるように焼付けを行なつて、硬化した総合塗膜を形成させることを特徴とする塗装方法に関するものである。

本発明者は、塗料、たとえば熱硬化性エポキシ樹脂、熱硬化性アクリル樹脂、熱硬化性ポリエステル樹脂等を基体とする塗料において、所期の塗膜性能を得るためには、焼付け後の塗膜の硬化度合を示すゲル分率の値が90%以上であればよく、また、同種の塗料(塗料の基体である熱硬化性樹脂が相互に同種であるもの)もしくは異種の塗料(塗料の基体である熱硬化性樹脂が相互に異種のもの)の塗り重ねにおいて、一層目の、あるいは一層目と二層目の塗膜のゲル分率が90%に近く

もに、一層目と二層目の(2回塗り仕上げの場合)、あるいは一層目と二層目と三層目の(3回塗り仕上げの場合)塗膜の境界部で相互に塗料の融合または混和が起こるためと推定される。一層目の、あるいは一層目と二層目の塗膜のゲル分率が5%以下では、粉末層の熔融→硬化開始の過程における熔融→流動→流展→硬化開始の時系列的現象のうちで、流展が十分おこなわれない状態で、この上に二層目あるいは三層目の塗膜が施されるため、一層目あるいは一層目と二層目の流展不良の塗膜面の模様が二層目あるいは三層目の塗膜上に再現され、凸凹状の総合塗膜面を生じる傾向が強く、さらに、ハジキ、ヘコミ等も発生しやすくなるため避けるべきである。また、一層目の、あるいは一層目と二層目の塗膜のゲル分率が80%以上、90%以下では、前述の層間密着性において不安定な部分が発生しやすく、塗装品の使用時、軽微な衝撃等により部分的剥離を生じるおそれがあるため好ましくない。最終塗装の塗膜の硬化条件は、ゲル分率が90%以上になるように焼付け温度と

焼付け時間を設定すればよく、これによつて一層目の、あるいは一層目と二層目の塗膜を含めた総合塗膜のゲル分率は90%以上に達し、所期の性能をもつ塗膜とすることができ、さらに、一層目の、あるいは一層目と二層目の塗膜のゲル分率を5~80%の半硬化状態にするには、用いられる塗料の塗膜のゲル分率が90%以上に達する焼付け温度と焼付け時間の組合わせから、これをやや下回る条件、たとえば焼付け温度の低下もしくは焼付け時間の短縮によつてまず焼付け試験を行ない、ついで塗膜のゲル分率を測定、確認したのち適正な焼付け条件を定めればよい。

本発明の塗装方法において塗り重ねられる各層の塗料は、同種または異種の塗料の組合わせて選ぶことができ、たとえば2回塗り仕上げでは、熱硬化性エポキシ樹脂系塗料(一層目)~熱硬化性アクリル樹脂系塗料(二層目)、熱硬化性エポキシ樹脂系塗料(一層目)~熱硬化性ポリエステル樹脂系塗料(二層目)、熱硬化性エポキシ樹脂系塗料(一および二層目)、熱硬化性ポリエステル

樹脂系塗料(一および二層目)、熱硬化性アクリル樹脂系塗料(一層目)~熱硬化性ポリエステル樹脂系塗料(二層目)などが挙げられ、また、3回塗り仕上げでは、熱硬化性エポキシ樹脂系塗料(一層目)~熱硬化性ポリエステル樹脂系塗料(二層目)~熱硬化性アクリル樹脂系塗料(三層目)、熱硬化性アクリル樹脂系塗料(一、二および三層目)などの組合わせが選ばれるが、上記の塗料と塗料の組合わせのみに限定されるものではない。塗装は通常の静電粉体塗装機を用いて行なわれるほか、流動浸漬、静電流動浸漬などの方法を採用することも可能であり、また、焼付けには熱風乾燥炉、遠赤外線炉、高周波誘導加熱炉等が用途に応じて適宜選択される。

本発明の塗装方法で、総合塗膜を構成する各層の塗膜の厚さは、通常30~40ミクロン程度(たとえば2回塗り仕上げでは、合計60~80ミクロン)でよく、また、一層目の、あるいは一層目と二層目の塗膜を20~30ミクロン程度にやや薄塗りし、二層目の、あるいは三層目の塗膜を60~

80ミクロン程度にやや厚塗りすることも、さらに、一層目の、あるいは一層目と二層目の塗膜を60~80ミクロン程度にやや厚塗りし、二層目の、あるいは三層目の塗膜を20~30ミクロン程度にやや薄塗りすることも可能であるが、用途に応じ上記の範囲の各層の膜厚以外の膜厚を任意に設定することができる。

本発明の塗装方法に係る塗料の塗り重ねにおいて、たとえば化成処理を施した金属基材に、一層目として防食性・密着性・塗膜強度にすぐれた熱硬化性エポキシ樹脂系塗料を塗装し、これを本発明で設定されたゲル分率を示す半硬化状態の塗膜になるように焼付けた後、防食性・塗膜強度において該塗料よりはやや劣るが、耐候性・色やけ抵抗性・鮮映光沢性に秀れる熱硬化性アクリル樹脂系塗料を二層目として施し、ついで本発明で規定したゲル分率になるよう焼付けて硬化させることによつて、所期の塗膜性能を満足し、かつ良好な塗装性と層間密着性を兼ね備えた総合塗膜を形成せしめ得る。すなわち、本発明に係る塗装方法は、

塗料の組合わせや膜厚の組合わせが任意に選定できることから、塗膜に要求される諸性能や密着性・塗装性を広範囲に満足せしめる粉体塗装仕上げを可能ならしめ、さらに塗装効率の向上と塗装コストの低減に寄与せしめうるものである。

以下実施例および比較例について説明する。

実施例1

ビスフェノールA型固形エポキシ樹脂(シエル化学会社製、エピコート1004)100部(重量部、以下同じ)、ツシアンジアミド5部、チタン白(アナターゼ型)60部、アイロンプラック0.5部、ベンガラ0.5部、オキサイドエロ-0.5部からなり、粒度分布5~100ミクロンの範囲の熱硬化性エポキシ樹脂系塗料を下塗り(一層目)とし、アクリル樹脂(メタクリル酸メチル28部、アクリル酸ノ-ブチル17部、メタクリル酸グリシジル10部およびスチレン45部を共重合せしめたガラス転移温度約50℃の共重合体)100部、セバチン酸10部、チタン白(ルチル型)30部からなり、粒度分布5~100ミクロンの範囲の熱硬化

性アクリル樹脂系塗料を上塗り（二層目）として、表1に示す条件で結合塗膜を形成せしめた。表2は表1中の下塗りのみの焼付け条件を変えた場合の下塗り塗膜のゲル分率が上塗り後の結合塗膜の塗面状態および下塗りと上塗りの塗膜間の層間密着性にどのように影響するかを試験した結果を示す。すなわち、下塗り塗膜の硬化程度を示すゲル分率が低いほど上塗り後の結合塗膜面の平坦・平滑性が良くなることが判る。

表 1

| 塗装工程 | 内 容 |
|-----------------|---|
| 1. 素 材 | 冷延鋼板 SPC-1 (約300×100×0.8mm) |
| 2. 化成皮膜処理 | ボンデライト3114 (日本パーカライズン会社製、リン酸亜鉛系) |
| 3. 下塗り(一層目)の塗装 | 静電粉体塗料機(サメス社製、スタージェット)により膜厚が30~40ミクロンになるように塗装 |
| 4. 下塗り(一層目)の焼付け | 130℃、30分間 (下塗り塗膜のゲル分率 30%) |
| 5. 上塗り(二層目)の塗装 | 静電粉体塗料機(サメス社製、スタージェット)により膜厚が30~40ミクロンになるように塗装 |
| 6. 上塗り(二層目)の焼付け | 170℃、30分間 (上塗り塗膜のゲル分率 73%) |

ル酸0.7モルおよびアジピン酸0.3モルを反応せしめた軟化点78℃の縮合体)100部、半固形状アミノ樹脂(日本カーバイド会社製、ニカラックMXC-18)15部およびチタン白(アナターゼ型)50部、アイロンプラック0.5部、オキサイドエー0.5部からなり、粒度分布5~100ミクロンの範囲の熱硬化性ポリエステル樹脂系塗料を下塗り(一層目)とし、実施例1と同じ熱硬化性アクリル樹脂系塗料を上塗り(二層目)として、表3に示す条件で結合塗膜を形成せしめた。表4は表3中の下塗りのみの焼付け条件を変えた場合の下塗り塗膜のゲル分率が上塗り後の結合塗膜の塗面状態および下塗りと上塗りの塗膜間の層間密着性にどのように影響するかを試験した結果を示す。

比較例 1

表1中の下塗りの焼付けを160030分間の条件で行なったほかは、実施例1(表1)と同様な方法によつて結合塗膜をつくつた。試験結果を表2に示す。

表 2

| 実 施 例 1 | 比較例 1 |
|------------|--------------------------------|
| 下塗りの焼付け条件 | 130℃、30分 140℃、30分 160℃、30分 |
| 下塗り塗膜のゲル分率 | 30% 30% 77% 96% |
| 塗面平坦・平滑性 | 極めて良好 良 好 良 好 不 良 |
| 層 間 密 着 性 | 25/25 25/25 25/25 0/25 |

実施例 2

ポリエステル樹脂(ジメチルテレフタレート/モル、ジメチルイソフタレート0.9モル、ネオペンチルグリコール1.4モル、1,3-ブチレンジグリコール1.4モル、グリセリン0.3モル、イソフタ

表 3

| 塗装工程 | 内 容 |
|-----------------|--------------------------------------|
| 1. 素 材 | 実施例1(表1)と同じ |
| 2. 化成皮膜処理 | 実施例1(表1)と同じ |
| 3. 下塗り(一層目)の塗装 | 静電粉体塗料機(グマ社製)により膜厚が30~50ミクロンになるように塗装 |
| 4. 下塗り(一層目)の焼付け | 130℃、30分間 (下塗り塗膜のゲル分率 7%) |
| 5. 上塗り(二層目)の塗装 | 静電粉体塗料機(グマ社製)により膜厚が30~50ミクロンになるように塗装 |
| 6. 上塗り(二層目)の焼付け | 170℃、30分間 (上塗り塗膜のゲル分率 93%) |

比較例 2

表3中の下塗りの焼付けを170℃、30分間の条件で行なったほかは、実施例2(表3)と同様な方法によつて結合塗膜をつくつた。試験結果を表4に示す。

特開昭52-9040(5)

表 4

| 実施例 2 | | | | 比較例 2 |
|------------|----------|----------|----------|----------|
| 下塗りの焼付け条件 | 130℃ 30分 | 140℃ 30分 | 150℃ 30分 | 170℃ 30分 |
| 下塗り塗膜のゲル分率 | 7% | 25% | 60% | 93% |
| 塗面平坦・平滑性 | 極めて良好 | 良好 | 良好 | 不良 |
| 層間密着性 | 25/25 | 25/25 | 25/25 | 0/25 |

実施例 3

実施例 1 と同じアクリル樹脂 100 部、セバチン酸 10 部、チタン白（ルチル型）40 部、カーボンブラック 0.001 部、フタロシアニンブルー 0.1 部、ノンリーフイグ型アルミニウム粉 3 部からなり、粒度分布 5~100 ミクロンの範囲の熱硬化性アクリル樹脂系マトリック塗料を下塗り（一層目）とし、実施例 1 と同じアクリル樹脂 100 部、セバチン酸 10 部からなり、粒度分布 5~100 ミクロンの範囲の熱硬化性アクリル樹脂系透明塗料を上塗り（二層目）として、表 3 に示す条件で総合塗膜を形成せしめた。

な方法によつて総合塗膜をつくつた。試験結果を表 6 に示す。

表 6

| 実施例 3 | | | | 比較例 3 |
|------------|----------|----------|----------|----------|
| 下塗りの焼付け条件 | 130℃ 30分 | 140℃ 30分 | 150℃ 30分 | 170℃ 30分 |
| 下塗り塗膜のゲル分率 | 6% | 23% | 56% | 93% |
| 塗面平坦・平滑性 | 極めて良好 | 良好 | 良好 | 不良 |
| 層間密着性 | 25/25 | 25/25 | 25/25 | 0/25 |

実施例 4

実施例 1 と同じ熱硬化性エポキシ樹脂系塗料、実施例 3 と同じ熱硬化性アクリル樹脂系マトリック塗料および実施例 3 と同じ熱硬化性アクリル樹脂系透明塗料をそれぞれ下塗り（一層目）、中塗り（二層目）、および上塗り（三層目）とし、表 7 の条件で、総合塗膜を形成せしめた。表 7 は表 7 中の下塗りおよび中塗りの焼付け条件を変えた場合の結果を示す。

また表 6 は表 3 中の下塗りのみの焼付け条件を変えた場合の下塗り塗膜のゲル分率が上塗り後の総合塗膜の塗面状態および下塗りと上塗りの塗膜間の層間密着性にどのように影響するかを試験した結果を示す。

表 5

| 塗装工程 | 内 容 |
|-----------------|---|
| 1. 素 材 | 実施例 1（表 1）と同じ |
| 2. 化成皮膜処理 | 実施例 1（表 1）と同じ |
| 3. 下塗り（一層目）の塗装 | 静電粉体塗装機（サメス社製、スタージェット）により膜厚が 30~50 ミクロンになるように塗装 |
| 4. 下塗り（一層目）の焼付け | 140℃、30 分間（下塗り塗膜のゲル分率 23%） |
| 5. 上塗り（二層目）の塗装 | 静電粉体塗装機（サメス社製、スタージェット）により膜厚が 30~40 ミクロンになるように塗装 |
| 6. 上塗り（二層目）の焼付け | 170℃、30 分間（上塗り塗膜のゲル分率 93%） |

比較例 3

表 5 中の下塗りの焼付けを 170℃、30 分間の条件で行なつたほかは、実施例 3（表 3）と同様

表 7

| 塗装工程 | 内 容 |
|-----------------|---|
| 1. 素 材 | 実施例 1（表 1）と同じ |
| 2. 化成皮膜処理 | 実施例 1（表 1）と同じ |
| 3. 下塗り（一層目）の塗装 | 静電粉体塗装機（サメス社製、スタージェット）により膜厚が 30~40 ミクロンになるように塗装 |
| 4. 下塗り（一層目）の焼付け | 130℃、30 分間（下塗り塗膜のゲル分率 30%） |
| 5. 中塗り（二層目）の塗装 | 静電粉体塗装機（サメス社製、スタージェット）により膜厚が 30~50 ミクロンになるように塗装 |
| 6. 中塗り（二層目）の焼付け | 140℃、30 分間（中塗り塗膜のゲル分率 23%） |
| 7. 上塗り（三層目）の塗装 | 静電粉体塗装機（サメス社製、スタージェット）により膜厚が 30~40 ミクロンになるように塗装 |
| 8. 上塗り（三層目）の焼付け | 170℃、30 分間（上塗り塗膜のゲル分率 93%） |

比較例 4

表 7 中の下塗りおよび中塗りの焼付けを、それぞれ 160℃、30 分間および 170℃、30 分間の条件で行なつたほかは、実施例 4（表 7）と同様な方法によつて総合塗膜をつくつた。試験結果を表

8 に示す。

表

| 実 施 例 4 | | | | 比較例 4 |
|------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|
| 下塗りの焼付け条件 | 120℃、30分 | 130℃、30分 | 140℃、30分 | 160℃、30分 |
| 下塗り塗膜のゲル分率 | 8% | 30% | 77% | 96% |
| 中塗りの焼付け条件 | 130℃、30分 | 140℃、30分 | 150℃、30分 | 170℃、30分 |
| 中塗り塗膜のゲル分率 | 6% | 23% | 56% | 93% |
| 上塗りの焼付け条件 | 170℃、30分 | 170℃、30分 | 170℃、30分 | 170℃、30分 |
| 塗面平坦・平滑性 | 極めて良好 | 良 好 | 良 好 | 不 良 |
| 層 間 密 着 性 | $\frac{25}{25}$ | $\frac{25}{25}$ | $\frac{25}{25}$ | $\frac{0}{25}$ |

注1)ゲル分率の測定法

水銀アマルガム法を使用して剥離させた焼付け後の塗膜の小片0.5〜1gを円筒口紙の中に入れ、精秤してソックスレー抽出装置に入れる。次に該装置のフラスコにアセトン/メタノール=1/1(容量比)の混合溶剤を1000ml入れ、ウオーターバスまたはマントルヒーターで加熱して6時間還流したのち、円筒口紙と遊離塗膜とをともにとり出し、恒量になるまで約100℃で乾燥して秤量

する。

ゲル分率は次式によつて求められる。

$$G(\%) = \frac{W_1 - W_0}{W_1 - W_0} \times 100$$

W_1 = 円筒口紙と遊離塗膜の重量(g)

W_2 = 抽出、乾燥後の円筒口紙と遊離塗膜の重量(g)

W_0 = 円筒口紙の重量(g)

注2)塗膜試験方法

塗面平坦・平滑性：目視によつて判定。

層間密着性：片刃安全カミソリを用い、2=間

隔25分割のゴベン目を下塗り塗膜に達するまで刻み、ゴベン目の部分にセロファンテープを貼りつけ、急速に剥離したときの中塗りまたは上塗り塗膜の剥離状態をゴベン目部の塗膜の残数/25で表示する。

特許出願人 関西ペイント株式会社

添付書類の目録

(1) 明細書 1通 (2) 願書副本 1通

~~(3) 特許請求の範囲 1通~~ ~~(4) 出願書請求書 1通~~

~~特許請求の範囲の発明者および特許出願人~~

~~特許代理人~~

~~特許代理人~~

~~特許代理人~~

147削除

16 字削除

4 字削除

2 字削除

2 字削除